Über

Dichlorglycolsäuredialkylaether, Alkyloxalsäurechloride und Halborthooxalaether.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der Universität Erlangen

am 28. November 1888

von

Johannes T. Stursberg
aus Lennep.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1888.

Meinen lieben Eltern.

Von den zweibasischen Säuren lassen sich zwei Reihen von Säurechloride ableiten, nämlich Mono- und Dichloride. Von den Dichloriden zweibasischer Säuren sind schon mehrere bekannt. Diese Dichloride werden gewöhnlich dargestellt durch Einwirkung von zwei Molecülen Phosphorpentachlorid auf die freien Säuren, indem entweder zunächst durch ein Molecül Phosporpentachlorid das entsprechende Säureanhydrid entsteht, welches dann weiter in das Dichlorid der Säure umgewandelt wird oder sofort das Dichlorid entsteht. Von der Oxalsäure jedoch, der einfachsten Dicarbonsäure, kennt man weder ein Dichlorid, noch Anhydrid. Dieselbe zerfällt bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Salzsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Die einfachen Monochloride zweibasischer Säuren sind bis jetzt nicht aus den zweibasischen Säuren erhalten worden, da in vielen Fällen bei der Einwirkung von einem Molecül Phosphorpentachlorid auf die Säure, wie gesagt, das entsprechende Säureanhydrid entsteht. Hierbei bildet sich wohl intermediär durch Substitution des einen Hydroxyls durch Chlor das Monsäurechlorid, welches aber sofort durch Abspaltung von Salzsäure in das entsprechende Säureanhydrid übergeht, analog der Reaction von Acetylchlorid auf Essigsäure. Man könnte daher, von den sauren und neutralen Aethern ausgehend, in welchen sich nicht leicht Wasserstoff mit Chlor unter Bildung von Salzsäure abspalten würde, zu den Alkylsäuremonochloriden gelangen. In der That sind nun bei der Oxalsäure verschiedene Versuche in dieser Richtung ausgeführt worden. So erhielt zuerst Henry[1]) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf aethyloxalsaures Kalium das Aethyloxalsäurechlorid. Die

1) Berl. Ber. (1871) 4, 599.

freien Aethersäuren sowie auch ihre Salze sind aber im allgemeinen schwieriger darstellbar wie die neutralen Aether, deshalb versuchte man diese Säurechloride durch directe Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die neutralen Oxalsäureaether zu erlangen. Hierbei kamen aber mehrere Forscher je nach den Bedingungen, unter welchen sie arbeiteten, zu teilweise verschiedenen Resultaten. V. v. Richter[1]) erhielt zuerst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureaethylaether bei mehrstündigem Erhitzen auf freier Flamme unter Abspaltung von Chloraethyl das Aethyloxalsäurechlorid,

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COCl \end{matrix} + C_2H_5Cl + POCl_3.$$

Das Amyloxalsäurechlorid wurde von L. Roser[2]) dargestellt auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureamylaether. Er sagt darüber folgendes: „Der Chloroxalsäureamylaether hinterblieb als ein durch zufällige Verunreinigung braungefärbtes, an feuchter Luft rauchendes Liquidum, das sich beim Destilliren zersetzte.“ Aus dieser Beschreibung geht hervor, dass Roser das reine Amyloxalsäurechlorid nicht in Händen hatte, da dasselbe unzersetzt destillirbar ist. In neuerer Zeit ist das Propyloxalsäurechlorid von A. Köhler[3]) durch mehrtägige Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den n-Propyloxalaether als eine wasserhelle, an der Luft rauchende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und dem Siedepuncte 156—158° erhalten worden. Durch die Versuche von Anschütz[4]) und Schönfeld[5]) wurde nun der Verlauf der Reaction weiter aufgehellt. Sie machten die Beobachtung, dass sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalamylaether die Abspaltung von Chloramyl vermeiden lässt, und es gelang ihnen, das entstehende Zwi-

1) Berl. Ber. (1877) 10, 2218.
2) Berl. Ber. (1881) 14, 940.
3) Inaug.-Diss. Königsberg 1885.
4) Berl. Ber. (1886) 19, 1442.
5) Inaug.-Diss. Bonn 1887.

schenproduct ausschliesslich zu gewinnen, indem nach seiner Zusammensetzung der Sauerstoff der einen Carbonylgruppe durch zwei Chloratome ersetzt worden ist:

$$\begin{array}{l} COOC_5H_{11} \\ | \\ COOC_5H_{11} \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} CCl_2OC_5H_{11} \\ | \\ CO\ \ OC_5H_{11} \end{array} + POCl_3.$$

Sie gingen bei diesem Versuche von dem Oxalamylaether aus, weil sich hierbei nicht so leicht Salzsäure abspalten konnte. Verwandt mit diesen Versuchen sind die Beobachtungen von A. Michael[1]) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylacetat, wobei sich nach seiner Auffassung durch Ersetzen des Sauerstoffs des Carbonyls durch Chlor, Chlorirung und Abspaltung von Salzsäure das Trichlorphenoxyaethylen bildet:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOC_6H_5 \end{array} + 3PCl_5 = \begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ CClOC_6H_5 \end{array} + POCl_3 + 2PCl_3 + 3HCl.$$

A. Michael[2]) hat auch später Versuche angestellt über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalaethylaether, welche ja zuerst von V. v. Richter[3]) ausgeführt worden waren. Letzterer hat durch zu langes Erhitzen nur das Endproduct, Aethyloxalsäurechlorid, zu fassen vermocht. Anschütz[4]) gelang es auch, das Zwischenproduct zu gewinnen, während A. Michael behauptet, weder End- noch Zwischenproduct erhalten zu können. Dies letztere Resultat dürfte offenbar in unglücklich gewählten Versuchsbedingungen seine Erklärung finden. Späterhin führte Anschütz[5]) auch die weitere Zersetzung des bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethyloxalaether zuerst gebildeten Dichlorglycolsäurediaethylaethers in Aethylsäurechlorid und Aethylchlorid quantitativ aus. Beim Erhitzen auf etwa 160—170 ° spaltet sich dieselbe glatt auf:

---

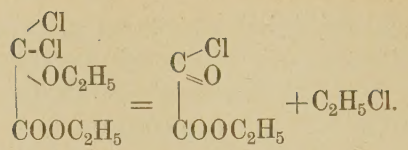
1) Berl. Ber. (1886) 19, 845.

2) Bericht der 59. Naturforscher-Versammlung in Berlin 1886. Seite 411. 3. Section für Chemie.

3) Berl. Ber. (1877) 10, 2218.

4) Berl. Ber. (1886) 19, 1442.

5) Berl. Ber. (1886) 19, 2158.



Auf Veranlassung von Herrn Professor Anschütz wurden die von Schönfeld angefangenen Versuche wiederholt und auch auf andere Aether der Oxalsäure ausgedehnt, um festzustellen, in wie weit der bei dem Amyl- und Aethyloxalaether beobachtete Reactionsverlauf eine allgemeinere Bedeutung beanspruchen darf.

Hauptsächlich habe ich daher

I. die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Alkyloxalaether,

II. die Zersetzungsproducte dieser Dichlorverbindungen durch höheres Erhitzen für sich untersucht.

An diese Arbeiten sollten sich naturgemäss Untersuchungen über das Verhalten der merkwürdigen Dichlorglycolsäuredialkylaether gegen Reagentien schliessen. Bei dem theoretischen Interesse, das alle sogenannten Orthoaether organischer Carbonsäuren beanspruchen, und der Thatsache, dass von keiner Polycarbonsäure bis jetzt solche Ortoaether bekannt sind, habe ich in den Kreis meiner Versuche

III. die Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Dichlorglycolsäuredialkylaether hereingezogen.

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat erhielt ich in der That Abkömmlinge von den Orthoaethern der Oxalsäure, von denen bis jetzt nur der Orthooxalsäurediphenolaether von Staub und Smith[1]) erhalten worden sein soll. Bei diesen Versuchen machte ich auch dieselben Beobachtungen über den Austausch der verschiedenen Alkoholradicale, wie sie schon von vielen Forschern wahrgenommen sind.

Sodann habe ich

IV. durch geeignete Reagentien die Halbortoaether und Dichlorglycolsäuredialkylaether wieder in die neutralen Oxalaether zurückverwandelt.

---

1) Berl. Ber. 17, 1472.

V. einige Versuche angestellt um auch höhere Chlorverbindungen der Oxalaether darzustellen, um daraus wo möglich die Hexaorthoxalaether zu erhalten. Jedoch haben diese Experimente keine positiven Resultate ergeben.

I. Darstellung von Alkylaethern der Dichlorglycolsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureaether.

Nach dem Vorschlage von Anschütz[1]) sind die Körper, welche bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalaether entstehen, als Dichlorglycolsäuredialkylaether bezeichnet worden, da man sich dieselben von dem Glycoldialkylsäureaether ableiten kann. Werden nämlich in demselben die zwei Wasserstoff-Atome der Alkoholgruppe durch zwei Chlor-Atome ersetzt, so entsteht der Dichlorglycolsäuredialkylaether.

$$\begin{array}{l} CH_2OR \\ | \\ COOR \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CCl_2OR \\ | \\ COOR. \end{array}$$

1. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäuremethylaether.

Zur Darstellung des Dichlorglycolsäuredimethylaethers wurden aequivalente Mengen beider Substanzen angewandt. Dieses Gemenge wurde 12—18 Stunden auf 130—135° erhitzt; da sich bei kürzerer Einwirkungszeit ein beträchtlicher Teil des Phosphorpentachlorids teilweise beim Erkalten oder während man das Phosphoroxychlorid abdestillirte, wieder ausschied, und auch ein grosser Teil des Oxalaethers unverändert geblieben war. Während dem Erhitzen war nur eine geringe Gasentwickelung wahrnehmbar. Jedoch wurde die Abspaltung des Gases stärker,

1) Berl. Ber. (1886) 19, 1442.

wenn man die Temperatur über 135° steigen liess; da sich dann ein Teil des schon gebildeten Dichlorglycolsäuredimethylaethers in Chlormethyl und Methyloxalsäurechlorid zersetzte. Bei Anwendung von 523 gr Oxalsäuremethylaether und 946 gr Phosphorpentachlorid, welche in drei verschiedenen Portionen erhitzt worden waren, hatten sich im Ganzen 45 gr abgespalten. Das gesammte Reactionsproduct wurde darauf der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen und ergab folgende Resultate:

Fr.	Sdp.	Drk.	Bed. Temp.	Gewicht
I.	bis 75°	70—23 mm	bis 87°	710 gr
II.	60—78°	23—20 mm	75—90°	88 gr
III.	64—71.5°	13—12 mm	74—82°	279 gr
IV.	70—71.4°	12 mm	80—84°	75 gr
V.	72°	12 mm	82—84°	190 gr
VI.	74—88°	12—14 mm	86—105°	70 gr

Die Analysen von Fraction V lieferten folgende Resultate:

1) 0.4959 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.5020 CO_2 und 0.1652 H_2O.
2) 0.2349 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.2374 CO_2 und 0.0784 H_2O.
3) 0.2342 gr Substanz ergaben nach Carius 0.3881 AgCl.
4) 0.1743 gr Substanz ergaben nach Carius 0.2880 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden			
$C_4H_6Cl_2O_3$	1.	2.	3.	4.
C 27.76	27.60	27.56	—	—
H 3.54	3.70	3.70	—	—
Cl 41.—	—	—	40.96	40.85.

Der Dichlorglycolsäuremethylaether ist nur schwierig von dem Oxalsäuremethylaether zu trennen, da die Siedepuncte nicht sehr weit auseinander liegen. Der Dichlorglycol-

säuredimethylaether siedet unter etwa 12 mm Druck bei 72° und, wenn er vollständig rein ist, so destillirt er fast unzersetzt bei 179 — 181° unter gewöhnlichem Drucke, während der Oxalsäuremethylaether bei 164° siedet. Der Dichlorglycolsäuredimethylaether ist eine fast farblose Flüssigkeit, welche nicht den scharfen, unangenehmen Geruch des Säurechlorids besitzt. An der feuchten Luft zerfällt es in Methyloxalsäurechlorid und Methylchlorid.

Eine Bestimmung des spezifischen Gewichts, mittelst des Sprengel'schen Pyknometers ausgeführt, ergab den Wert:

$$d\ \frac{20}{4} = 1.35918,$$

$$d\ \frac{20}{4} = 1.35904.$$

2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureaethylaether.

Auch bei der Darstellung des Dichlorglycolsäureaethylaethers zeigte es sich, dass die Reaction glatter verläuft, wenn man die Temperatur nicht über 130° steigen lässt, da sonst grössere Zersetzung eintritt. Bei Anwendung von 165 gr Oxalsäureaethylaether und 242 gr Phosphorpentachlorid, welche 10 Stunden auf 120—130° erhitzt wurden, spalteten sich 7 gr ab, und man erhielt 150 gr, welche zwischen 80 bis 85° bei etwa 10 mm Druck siedeten, welcher Siedepunkt auch mit dem von Anschütz[1]) gefundenen — 88—89° bei etwa 15 mm — übereinstimmt. Bei den Bestimmungen der Siedepunkte dieser Dichlorglycolsäuredialkylaether wurde die äussere Temperatur so geregelt, dass sie um 12—15° höher lag als wie diejenige des inneren Thermometers. Dieser Dichlorglycolsäurediaethylaether ist auch schwierig von unverändertem Oxalaethylaether zu trennen, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht. Die Analysen der bei 83 -85° unter etwa 10 mm Druck siedenden Flüssigkeit ergaben nachstehende Resultate:

---

1) Berl. Ber. (1886) 19, 1442.

1) 0.1920 gr Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0.2536 CO_2 und 0.0880 H_2O.
2) 0.1979 gr Substanz lieferten 0.2609 CO_2 und 0.0899 H_2O.
3) 0.2332 gr Substanz ergaben 0.3270 AgCl.
4) 0.1805 gr Substanz ergaben 0.2546 AgCl.

Berechnet für:		Gefunden		
$C_6H_{10}Cl_2O_3$	1.	2.	3.	4.
C 35.84	36.02	35.95	—	—
H 4.99	5.08	5.05	—	—
Cl 35.27	—	—	34.67	34.86.

Deshalb wurde noch einmal sorgfältig fractionirt, und das bei 85° unter etwa 10 mm Druck übersiedende analysirt. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1) 0.2807 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.3683 CO_2 und 0.1299 H_2O.
2) 0.1120 gr Substanz ergaben 0.1590 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden	
$C_6H_{10}Cl_2O_3$	1.	2.
C 35.84	35.78	—
H 4.99	5.14	—
Cl 35.27	—	35.09

Der Dichlorglycolsäurediaethylaether ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche nicht den scharfen Geruch eines Säurechlorids besitzt. Er verhält sich gegen Reagentien ebenso wie der Dichlorglycolsäuredimethylaether.

Bestimmungen des spezifischen Gewichts ergaben folgende Resultate:

$$d\ \frac{20}{4} = 1.23159,$$

$$d\ \frac{20}{4} = 1.23150.$$

3. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäure-n-porpylaether.

Bei der Darstellung des Dichlorglycolsäuredi-n-propylaethers stiess ich auf einige Schwierigkeiten. Das Gemenge von Phosphorpentachlorid und Oxalsäure-n-propylaether wurde bei den ersten Versuchen 6—10 Stunden auf 125—130° erhitzt, um alles Phosphorpentachlorid in Reaction treten zu lassen, und dann der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Sobald aber bei der Destillation das Paraffinbad eine Temperatur von ungefähr 125—130° erreicht hatte, trat eine mehr oder minder lang andauernde Zersetzung ein, indem ein grosser Teil des Dichlorglycolsäuredi-n-propylaethers gespalten wurde in das n-Propyloxalsäurechlorid und Propylchlorid. Um diese Zersetzung zu vermeiden, erhitzte ich eine neue Portion nur $2^1/_2$ Stunden auf 125—130°. Dieses bedeutend kürzer erhitzte Reactionsproduct konnte ich ohne sichtbare Zersetzung im luftverdünnten Raume destilliren. 63 gr n-Propyloxalaether und 76 gr Phosphorpentachlorid wurden $2^1/_2$ Stunden bei der angegebenen Temperatur erhitzt. Hierbei fand ein Gewichtsverlust von 2 gr statt, und ich erhielt 77 gr, die zwischen 94—107° bei etwa 10 mm Druck siedeten, während der Oxalaether bei 92—93° unter demselben Drucke destillirte. Es ist jedoch sehr schwierig, den Dichlorglycolsäuredi-n-propylaether rein darzustellen, weil man nicht über $2^1/_2$ Stunden erhitzen darf und deshalb noch eine grössere Menge von unverändertem n-Propyloxalaether vorhanden ist. Die Analysen der bei 112—113° unter 15 mm siedenden Flüssigkeit ergaben folgende Zahlen:

1) 0.1454 gr Substanz ergaben mit Bleichromat verbrannt, 0.2306 CO_2 und 0.0920 H_2O.
2) 0.2087 gr Substanz lieferten 0.2339 AgCl.
3) 0.2417 gr Substanz lieferten 0.2739 AgCl.

Berechnet für:		Gefunden	
$C_8H_{14}Cl_2O_3$	1.	2.	3.
C 41.93	43.25	—	—
H 6.13	7.03	—	—
Cl 30.96	—	27.70	28.—

Da der Körper noch nicht von unverändertem Oxalaether frei war, so fractionirte ich noch wiederholt und machte von den verschiedenen Fractionen, die alle innerhalb 3--4° siedeten, mehrere Chlorbestimmungen, durch welche ich die Reinheit bestimmte. Diese Analysen ergaben folgende Resultate:

1) 0.1818 gr ergaben 0.2115 AgCl.
2) 0.1599 gr ergaben 0.1902 AgCl.
3) 0.2248 gr ergaben 0.2700 AgCl.
4) 0.0852 gr ergaben 0.1034 AgCl.
5) 0.1736 gr ergaben 0.2146 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden				
$C_8H_{14}Cl_2O_3$	1.	2.	3.	4.	5.
Cl 30.96	28.76	29.38	29.68	29.99	30.56

Von derselben Flüssigkeit, von welcher die letzte Chlorbestimmung herrührte und die bei 107° unter etwa 10 mm Druck siedete, machte ich zwei Verbrennungen, die folgende Zahlen lieferten:

1) 0.1942 gr ergaben mit Bleichromat verbrannt 0.2985 CO_2 und 0.1110 H_2O.
2) 0.2577 gr ergaben 0.3932 CO_2 und 0.1453 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden	
$C_8H_{14}Cl_2O_3$	1.	2.
C 41.93	41.92	41.61
H 6.13	6.35	6.27
Cl 30.96	—	—

Der Aether ist ebenfalls eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche und hat sonst dieselben Eigenschaften wie seine Homologen.

Spezifische Gewichtsbestimmungen, ausgeführt mittelst eines Sprengel'schen Pyknometers, ergaben folgende Zahlen:

$$d\ \frac{20}{4} = 1.15219,$$

$$d\ \frac{20}{4} = 1.15232.$$

3. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureisobutylaether.

Der Oxalsäureisobutylaether wurde dargestellt, indem man die berechneten Mengen entwässerter Oxalsäure und Isobutylalkohol vermischte, nach mehrstündigem Stehenlassen überdestillirte und dann noch einmal fractionirte. Den Siedepunct fand ich bei 230—232°, entsprechend dem von Schönfeld[1]) angegebenen, während Cahours[2]), der denselben zuerst darstellte, den Siedepunct 224—226° angiebt. Auf diesen so dargestellten Aether liess ich die berechnete Menge Phosphorpentachlorid einwirken. Bei diesem Versuche zeigte es sich noch deutlicher, als wie bei der Behandlung des n-Propyloxalaethers, welch einen Unterschied die Länge der Erhitzung bewirkt. Bei mehr als $1^1/_2$ ständigem Erhitzen auf 133—135° trat stets je nach der Dauer der Zeit, welche man länger erhitzt hatte, eine mehr oder minder starke Zersetzung ein, sobald man beim Destilliren im luftverdünnten Raume die Temperatur von 135—140° überschritt. Um die Beendigung der Reaction in möglichst kurzer Zeit herbeizuführen, fügte ich nun pulveriges Phosphorpentachlorid hinzu und beschleunigte durch wiederholtes Schütteln den Gang der Reaction. Nach Verlauf von zwei Stunden hatte sich zwar stets alles Phosphorpentachlorid gelöst, jedoch krystallisirten beim Erkalten wieder grössere Mengen Phosphorpentachlorid aus. Zunächst wurde das Phosphoroxychlorid und sodann ungefähr zwei Drittel der übrigen Flüssigkeit im luftverdünnten Raume abdestillirt. Die überdestillirte Fraction wurde von neuem mit einer gewissen Menge Phosphorpentachlorid behandelt, die aber stets bedeutend weniger betrug als wie das Phosphorpentachlorid, welches nicht in Reaction getreten war, und $^3/_4$ Stunden bei einer Temperatur von 130—135° erhalten. So gelang es wenigstens etwas mehr Phosphorpentachlorid in Reaction zu bringen, ohne eine weitgehende Zersetzung befürchten

1) Inaug.-Diss. Bonn 1887.

2) Bull. soc. chim. 21, 358.

zu müssen. 385 gr Aether wurden mit 406 gr Phosphorpentachlorid in drei Portionen in der soeben beschriebenen Weise behandelt. Es fand ein Verlust von 5 gr im Ganzen statt. Aus den 385 gr Aether, welche unter etwa 12 mm Druck bei 106—107 ° siedeten, erhielt ich 465 gr, welche zwischen 120—125 ° bei etwa 14 mm Druck destillirten. Die Theorie verlangt 490 gr. Da aber auch hier noch viel unveränderter Oxalisobutylaether verblieb und der Dichlorglycolsäurediisobutylaether nur 18 ° höher als der Oxalaether siedet, so erhielt ich nur 30 gr reinen Dichlorglycolsäurediisobutylaether. Dass aber in den niederen Fractionen viel Dichlorglycolsäurediisobutylaether vorhanden ist, beweist die grosse Menge von Oxalsäureisobutylchlorid und Isobutylchlorid, in welche die Flüssigkeit sich grösstentheils beim nachherigen Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke zersetzte.

Die Analysen des Dichlorglycolsäurediisobutylaethers ergaben folgende Resultate:

1) 0.2030 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.3474 CO_2 und 0.1320 H_2O.
2) 0.1668 gr Substanz lieferten 0.1835 AgCl.
3) 0.1854 gr Substanz lieferten 0.2031 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden		
$C_{10}H_{18}Cl_2O_3$	1.	2.	3.
C 46.70	46.67	—	—
H 7.02	7.22	—	—
Cl 27.58	—	27.19	27.09.

Der Dichlorglycolsäurediisobutylaether, welcher eine farblose Flüssigkeit ist, siedet unter etwa 14 mm Druck bei 128 °. Er besitzt ebenfalls einen ganz angenehmen Geruch, welcher nicht an den der Säurechloride erinnert. Erst nach mehrstündigem Stehen an der Luft zersetzt sich ein kleiner Teil in das entsprechende Oxalsäureisobutylchlorid und in ein von 51—67 ° siedendes Product, welches, wie später gezeigt werden soll, grösstenteils aus Trimethylcarbinolchlorid besteht.

Spezifische Gewichtsbestimmungen, mittelst eines Sprengel'schen Pyknometers ausgeführt, ergaben folgende Resultete:

$$d\,\frac{20}{4} = 1.09478$$

$$d\,\frac{20}{4} = 1.09486.$$

5. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureisoamylaether.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureisoamylaether ist schon von Schönfeld[1]) untersucht worden. Derselbe hatte auch schon den Dichlorglycolsäurediisoamylaether unter Händen, konnte ihn jedoch nicht ganz rein erhalten. Der Amyloxalaether wurde durch Erhitzen von Amylalkohol und entwässerter Oxalsäure dargestellt. Den so erhaltenen Aether erhitzte ich noch kürzere Zeit mit Phosphorpentachlorid, da sonst bei der späteren Destillation unter vermindertem Druck, sobald wie das Bad eine Temperatur von 140° erreicht hatte, eine Zersetzung wahrzunehmen war, indem ein Teil des Dichlorglycolsäurediisoamylaethers in seine Componenten zerlegt wurde. Mehrere Portionen von je 120 gr Aether wurden eine Stunde mit der entsprechenden Menge Phosphorpentachlorid auf 130—135° erhitzt. Dabei fand ein Gewichtsverlust von durchschnittlich 1,5 gr statt. Nachdem das Phosphoroxychlorid abdestillirt war, wurde der Rückstand in drei Fractionen aufgefangen. Die zwei niedrigeren Fractionen wurden dann noch einmal mit einer gewissen Menge Phosphorpentachlorid behandelt. Jedoch betrug die Quantität des hinzugefügten Phosphorpentachlorids stets weniger, als wie sich bei der ersten Behandlung wieder ausgeschieden hatte. Die niedrigst siedende Fraction wurde eine halbe Stunde, die höher siedende nicht ganz eine halbe Stunde auf 130—131° erhitzt. Bei der letzteren war bei der späteren Destillation einige Zersetzung wahrzunehmen. Auch bei dieser Behandlung trat ein beträchtlicher Teil des Phosphorpentachlorids nicht in Reaction. Die verschiedenen Portionen enthielten 730 gr Oxalsäure-

1) Inaug.-Diss. Bonn, 1887.

isoamylaether und 670 gr Phosphorpentachlorid. Hieraus wurden 835 gr erhalten, die zwischen 138—159° bei etwa 14 mm Druck siedeten. Die Theorie verlangt 904 gr. Trotz der grossen Menge war es auch hier schwierig, den reinen Dichlorglycolsäurediisoamylaether herauszufractioniren. Daher erhielt ich zuerst bei den Chlorbestimmungen Zahlen, die sehr weit von der Theorie entfernt waren. Durch wiederholtes Ausfractioniren stieg aber der Chlorgehalt bedeutend, wie folgende Zahlen zeigen:

1) 0.1353 gr Substanz lieferten 0.0914 AgCl.
2) 0.1969 gr Substanz lieferten 0.1747 AgCl.
3) 0.1614 gr Substanz lieferten 0.1587 AgCl.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{12}H_{22}Cl_2O_3$	1.	2.	3.
Cl 24.87	16.69	21.91	24.30.

Um aber auch auf anderem Wege zu beweisen, dass in den niederen Fractionen Dichlorglycolsäurediisoamylaether in beträchtlichen Mengen vorhanden ist, habe ich einen grossen Teil derselben unter gewöhnlichem Drucke destillirt und erhielt aus 620 gr neben 250 gr unverändertem Oxalaether 210 gr Isoamyloxalsäurechlorid und gegen 150 gr Amylchlorid. Die Analysen des reinen Dichlorglycolsäureaethers ergaben folgende Zahlen:

1) 0.2221 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat erhitzt, 0.4096 CO_2 und 0.1547 H_2O.
2) 0.1433 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.2637 CO_2 und 0.1024 H_2O.
3) 0.1607 gr Substanz lieferten 0.1599 AgCl.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{12}H_{22}Cl_2O$	1.	2.	3.
C 50.54	50.30	50.19	—
H 7.73	7.74	7.93	—
Cl 24.87	—	—	24.60.

Der Dichlorglycolsäurediisoamylaether ist eine farblose Flüssigkeit, welche ebenfalls nicht den scharfen unan-

genehmen Geruch der Säurechloride besitzt. Er siedet unter etwa 14 mm Druck bei 157 °.

Bestimmungen des spezifischen Gewichts, mittelst des Sprengel'schen Pyknometers, ergaben folgende Werte:

$$d = \frac{20}{4} = 1.08046$$

$$d = \frac{20}{4} = 1.08041.$$

6. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäurebenzylaether.

Der Oxalsäurebenzylaether wurde durch Einleiten von Salzsäure in Benzylalkohol, in dem Oxalsäure gelöst war, dargestellt. Der ausgeschiedene Aether, wurde abfiltrirt und dann destillirt. Er siedet unter etwa 12 mm Druck bei 231 bis 233°. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigte er den Schmelzpunct 80 °. Dieser stimmt mit dem von Beilstein[1]) gefundenen — 80.5° — überein. Er stellte ihn durch Einwirkung von Benzylchlorid auf oxalsaures Silber dar. Bei diesem Versuche geht die Einwirkung von Phosphorpentachlorid nicht so glatt vor sich, wie bei den bisher besprochenen. Es findet schon bei niederen Temperaturen eine heftige Reaction statt, wobei die Substanz teilweise verkohlt. Deshalb habe ich diese Reaction nicht weiter verfolgt.

II. Zersetzung der Dichlorglycolsäuredialkylaether durch Erhitzen auf höhere Temperaturen.

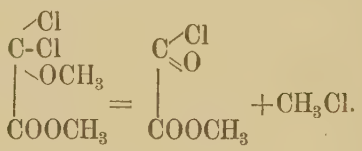
Wie die im Nachfolgenden genauer beschriebenen Beobachtungen zeigen, ist die Zersetzlichkeit der homologen Dichlorglycolsäuredialkylaether eine verschieden grosse. Sie wächst mit dem Kohlenstoff der Alkoholradicale und

1) Ann. **147**, 341.

ist bei den völlig von Phosphor befreiten reinen Aethern entschieden geringer, als bei den mit Phosphorverbindungen verunreinigten.

1. Zersetzung des Dichlorglycolsäuredimethylaethers durch Hitze unter Bildung von Methyloxalsäurechlorid und Methylchlorid.

Dieser Aether zeigt von allen seinen Homologen die grösste Beständigkeit gegen höhere Temperaturen. 44 gr reiner Dichlorglycolsäuredimethylaether wurde 40 Stunden im Paraffinbade auf 200—215° erhitzt. Nach dem Erhitzen waren 10 gr unverändert geblieben. Ein Gewichtsverlust von etwa 10 gr an Chlormethyl konnte constatirt werden. Aus dem Reactionsproducte, in welchem noch kleine Mengen von Chlormethyl hartnäckig zurückblieben, erhielt ich 22 gr, welche zwischen 118—120° unter gewöhnlichem Drucke siedeten. Diese Flüssigkeit erwies sich als Methyloxalsäurechlorid. Die Zersetzung war also nach folgendem Schema verlaufen:



Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0.2836 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.3028 CO_2 und 0.0649 H_2O.
2) 0.3561 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.3806 CO_2 und 0.0820 H_2O.
3) 0.1955 gr Substanz lieferten 0.2290 AgCl.
4) 0.2210 gr Substanz lieferten 0.2596 AgCl.

Berechnet für		Gefunden			
$C_3H_3ClO_3$		1.	2.	3.	4.
C	29.40	29.12	29.14	—	—
H	2.45	2.54	2.56	—	—
Cl	28.95	—	—	28.95	29.04

Bei diesen Versuchen stellte es sich heraus, dass die Zersetzung des Dichlorglycolsäuredimethylaethers um so langsamer vor sich geht und um so höhere Temperatur erfordert, je reiner derselbe ist. Bei einem anderen Versuche nämlich, welcher mit einer nicht ganz reinen Fraction ausgeführt worden war, ging die Zersetzung in 2—3 Stunden vor sich und erforderte blos eine Temperatur von 188—190 °. Das Methyloxalsäurechlorid ist eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit und hat denselben stechenden Geruch wie die schon bekannten Säurechloride.

Spezifische Gewichtsbestimmungen, mit einem Sprengel'schen Pyknometer ausgeführt, gaben folgende Resultate:

$$d\frac{20}{4} = 1.33172$$

$$d\frac{20}{4} = 1.33154.$$

2. Zersetzung des Dichlorglycolsäurediaethylaethers durch Hitze unter Bildung von Aethyloxalsäurechlorid und Aethylchlorid.

5.7 gr Dichlorglycolsäurediaethylaether wurden eine Stunde auf 200 ° erhitzt. Hierbei trat eine regelmässige Gasentwickelung von Chloraethyl ein. Aus dem Reactionsproducte wurden 3.2 gr eines Körpers isolirt, welcher bei 135—136 ° unter gewöhnlichem Druck und bei 30 ° unter etwa 10 mm Druck siedete. Die Analysen ergaben folgende Daten:

1) 0.2123 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.2724 CO_2 und 0,0730 H_2O.
2) 0.1855 gr Substanz lieferten 0.1951 AgCl.
3) 0.1936 gr Substanz lieferten 0.2037 AgCl.

Berechnet für	Gefunden		
$C_4H_5ClO_3$	1.	2.	3.
C 35.18	34.99	—	—
H 3.67	3.82	—	—
Cl 25.97	—	25.98	26.00.

Spezifische Gewichtsbestimmungen ergaben folgende Werte:

$$d\frac{20}{4} = 1.22236$$

$$d\frac{20}{4} = 1.22232.$$

3. Zersetzung des Dichlorglycolsäuredi-n-propylaether durch Hitze: n-Propyloxalsäurechlorid.

Die Zersetzung dieses Aethers wurde durch überdestilliren auf freier Flamme ausgeführt. Der Kolben, in welchem sich die Flüssigkeit befand, war mit einem Kühler verbunden, um so viel wie möglich vom Propylchlorid zu condensiren. Das Thermometer zeigte eine wechselnde Temperatur, jedoch stieg es nie über 190°. Bei nochmaliger Destillation, welche im Paraffinbade vorgenommen wurde, zeigte es sich, dass der Zerfall vollständig eingetreten war. Aus 6.5 gr Dichlorglycolsäuredi-n-propylaether gelang es mir, 1.5 gr Propylchlorid zu condensiren und 4.0 gr Propyloxalsäurechlorid zu erhalten. Die Theorie verlangt 4.5 gr Propyloxalsäurechlorid. Dasselbe siedete bei 153—154° unter gewöhnlichem Druck und bei 50° unter etwa 12 mm Druck. Köhler[1]), welcher dasselbe Chlorid durch mehrtägiges Erhitzen von Phosphorpentachlorid mit Oxalsäure-n-propylaether darstellte, giebt den Siedepunct 156—158° an. Die Analysen ergaben folgende Werte:

1) 0.1918 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.2787 CO_2 und 0.0847 H_2O.
2) 0.2924 gr Substanz lieferten 0.2793 AgCl.

Berechnet für	Gefunden	
$C_5H_7O_3Cl$	1.	2.
C 39.87	39.67	—
H 4.66	4.90	—
Cl 23.55	—	23.61.

1) Inaug.-Diss. Königsberg, 1885.

Spezifische Gewichtsbestimmungen, vermittelst eines Sprengel'schen Pyknometers ausgeführt, ergaben folgende Zahlen:

$$d\frac{20}{4} = 1.16690$$

$$d\frac{20}{4} = 1.16703.$$

4. Zersetzung des Dichlorglycolsäurediisobutylaether: Isobutyloxalsäurechlorid.

32 gr dieses Aethers wurde über freier Flamme destillirt. Während der ganzen Destillation stieg das Thermometer, welches sich im Kolben befand, nicht über 200°. Ein Rückstand von ungefähr einem Gramm hinterblieb im Kolben. Derselbe bestand aus unverändertem Oxalaether. Das Reactionsproduct wurde nun noch einmal im Paraffinbade destillirt. Hierbei liess ich die Badtemperatur für ungefähr zwei Stunden nicht über 150° steigen, um so das Isobutyloxalsäurechlorid möglichst vollständig von dem Butylchlorid zu befreien, welches trotz der grossen Siedepunctsdifferenz — ähnlich wie Phosphoroxychlorid bei vielen Substanzen — sich schwer von dem Säurechlorid vollständig trennen lässt. Darauf wurde der Rückstand, welcher jetzt fast reines Isobutyloxalsäurechlorid war, auf freier Flamme ohne Kühlung überdestillirt. Die ganze Menge siedete jetzt gleichmässig zwischen 163—165°, unter etwa 10 mm Druck bei 52°, und wog 19 gr, während das Gewicht des einfachen Butylchlorids, von dem sich etwas verflüchtigt hatte, 9.5 gr betrug. Verlangt sind 11 gr.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

1) 0.2162 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.3445 CO_2 und 0.1095 H_2O.
2) 0.1366 gr lieferten 0.1193 AgCl.

Berechnet für		Gefunden	
$C_6H_9ClO_3$		1.	2.
C	43.76	43.46	—
H	5.48	5.63	—
Cl	21.55	—	21.57.

Dieses Chlorid ist eine wasserhelle Flüssigkeit. Es besitzt einen unangenehmen stechenden Geruch wie andere Säurechloride.

Spezifische Gewichtsbestimmungen, vermittelst eines Sprengel'schen Pyknometers ausgeführt, ergaben folgende Zahlen:

$$d\frac{20}{4} = 1.11536$$

$$d\frac{20}{4} = 1.11528.$$

Bei der nochmaligen Destillation des als Nebenproduct gebildeten einfachen Butylchlorids machte ich die merkwürdige Beobachtung, dass fast nichts bei dem Siedepuncte des Gährungsisobutylchlorids überging, der bei 66.5 bis 69.5 ° von Freund[1]) angegeben wird, sondern der grösste Teil schon zwischen 52—62 °. Dieser letztere Siedepunct entspricht mehr dem des Trimethylcarbinolchlorids, dessen Siedepunct von Butlerow[2]) zu 50—51 °, von anderen zu 55—56 ° angegeben wird. Um nun festzustellen, ob in der That ich Trimethylcarbinolchlorid unter den Händen hätte, erhitzte ich eine Portion des Chlorides — nach den Angaben von Freund — mit einer fünffachen Menge von Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 100 ° im Wasserbade 18 Stunden, um es so von vorhandenem gewöhnlichen Isobutylchlorid zu trennen, weil gerade das Tertiärbutylchlorid die Eigenschaft besitzt, durch Erhitzen mit Wasser leicht in den entsprechenden Alkohol überzugehen und die anderen Chloride diese Eigenschaft nicht besitzen. Den Tertiärbutylalkohol konnte ich auch leicht von den anderen Butylalkoholen unterscheiden, da sein Schmelzpunct bei 26 ° liegt, während die anderen Alkohole bei dieser Temperatur flüssig sind. Nach zweistündiger Erhitzung war schon die Hälfte des Chlorids zersetzt und nach 18-stündiger Erhitzung war nur ein Viertel der Menge unangegriffen geblieben. Da der Tertiärbutylalkohol mit zwei Molekülen Wasser eine Verbindung eingeht, welche bei 80 °

1) J. pr. Chem. [2.] **12**, 25.
2) Jahresbericht (1864) 497.

siedet, so destillirte ich den dritten Teil der Flüssigkeitsmasse über. Darauf entwässerte ich das Destillat mit Potasche und unterwarf es darauf noch einmal der Destillation. Hierauf kühlte ich die erhaltene Flüssigkeit mit einem Gemisch von Eis und Kochsalz ab, in welcher sie allmählich erstarrte, jedoch gegen 14 ° wieder schmolz. Deshalb entwässerte ich sie noch mit Baryumoxyd und destillirte. Hierbei erstarrte die Flüssigkeit, welche bei 83—84 ° siedete, sofort in der Vorlage. Es lag also Trimethylcarbinol vor, dessen Siedepunct bei 84 ° angegeben wird. In der That hatte sich also bei der Zersetzung des Dichlorglycolsäurediisobutylaethers Trimethylcarbinolchlorid und nur zum geringeren Teile Isobutylchlorid gebildet. Es muss also bei der Zersetzuug eine Umlagerung des Molecüls stattgefunden haben, vielleicht indem sich zunächst ein ungesättigter Kohlenwasserstoff $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!=\!CH_2$ bildete, welcher dann sofort Salzsäure wieder addirte unter Bildung von $(CH_3)_3C.Cl$. Dass eine Umlagerung schon bei der Bildung des einfachen Oxalsäurediisobutylaethers stattgefunden hat, dafür liegt kein Grund vor, weil der Oxalsäureaether nicht durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemenge von Oxalsäure und Isobutylalkohol hergestellt wurde, sondern durch einfaches Erhitzen von entwässerter Oxalsäure mit Isobutylalkohol.

5. Zersetzung des Dichlorglycolsäurediisoamylaethers durch Hitze; Isoamyloxalsäurechlorid.

50 gr fast reinem Dichlorglycolsäurediisoamylaethers wurden in derselben Weise wie die vorherbesprochenen Aether zersetzt. Von den 50 gr hatten sich 47 gr zersetzt. Der Rest bestand aus unverändertem Oxalamylaether. Nach wiederholtem Destilliren über freier Flamme und unter vermindertem Druck wurden 27 gr Amyloxalsäurechlorid, welche bei 183—185 ° unter gewöhnlichem Druck, und bei 68 ° unter etwa 10 mm Druck siedeten, erhalten.

Roser[1]), der es zuerst im unreinen Zustande dargestellt, giebt keinen Siedepunct dafür an. Ausser einer kleinen Zwischenfraction erhielt ich 16 gr Amylchlorid. Verlangt sind 17.5 gr. Der Verlust erklärt sich daraus, dass beim Erhitzen über freier Flamme, trotz guter Kühlung, sich Etwas verflüchtigte und auch in der Zwischenfraction Etwas vorhanden war. Die Analysen ergaben für das Amyloxalsäurechlorid folgende Zahlen:

1) 0.1606 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.2755 CO_2 und 0.0918 H_2O.
2) 0.2048 gr Substanz lieferten 0.1650 AgCl.

Berechnet für	Gefunden	
$C_7H_{11}ClO_3$	1.	2.
C 47.06	46.79	—
H 6.18	6.35	—
Cl 19.85	—	19.91.

Das Amyloxalsäurechlorid ist eine wasserhelle Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht, vermittelst eines Sprengelschen Pyknometers bestimmt, folgende Resultate lieferte:

$$d\frac{20}{4} = 1.09305$$

$$d\frac{20}{4} = 1.09318.$$

Das Amylchlorid, welches bei der Zersetzung des Dichlorglycolsäurediisoamylaethers entstand, zeigte ebenfalls nicht den Siedepunct des gewöhnlichen Gährungsamylchlorids, der bei 101° liegt. Die ganze Menge siedete zwischen 88 -99° und die erstere Hälfte zwischen 88—95°. Bei der Zersetzung des Aethers hatte augenscheinlich wieder eine Umlagerung stattgefunden, indem wohl zunächst der ungesättigte Kohlenwasserstoff $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH:CH_2$ Isopropylaethylen sich bildete, der sofort wieder Salzsäure addirte unter Bildung von Methylisopropylcarbinolchlorid. Dieses Chlorid siedet zwischen

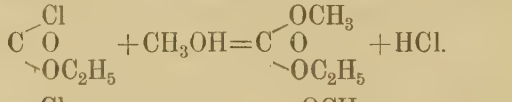
1) Berl. Ber. (1881) **14**, 940.

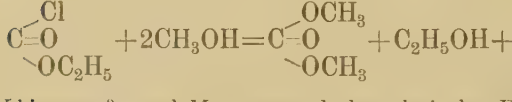
91—92°. Da das Gemenge schon bei 88° zu sieden anfing, so ist nicht ausgeschlossen, dass bei einem kleinen Teil des Chlorids die Umlagerung noch einen Schritt weiter gegangen ist, indem das Methylisopropylcarbinolchlorid noch einmal Salzsäure abspaltete und diese sich von neuem an den jetzt gebildeten Kohlenwasserstoff $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!=\!CH.CH_3$ Trimethylaethylen angelagert hätte unter Bildung von Dimethylaethylchlorid, dessen Siedepunct zu 86° angegeben ist. Der höher siedende Teil des Chlorides — 97 - 99° — kann entweder als ein Gemenge von Isoamylchlorid und activem Amylalkoholchlorid —, entstanden aus dem activen Alkohol, der in dem Gährungsamylalkohol vorhanden ist, — aufgefasst werden oder ausserdem noch Methylisopropylchlorid enthalten. Diese Umlagerungen bei der Zersetzung der Dichlorglycolsäuredialkylaether können als einen ferneren Beweis dienen für die grosse Leichtigkeit, mit der die verschiedenen Amyl- und Butylverbindungen in ihre Isomere übergehen, wie solches von verschiedenen Forschern festgestellt worden ist. So entstehen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Halogenwasserstoffsäuren auf Methylisopropylcarbinol nicht die Derivate des entsprechenden Alkohols, sondern Derivate des Tertiäramylalkohols $(CH_3)_2.CX.C_2H_5$. Ebenso entsteht Pseudobutylen neben Isobutylen aus Isobutylalkohol. Dementsprechend aus Isobutylalkohol durch Erhitzen mit Salzsäure neben Isobutylchlorid Tertiärbutylchlorid.

III. Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Dichlorglycolsäuredialkylaether. Bei der Einwirkung entstehen Halborthooxalaether.

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die verschiedenen Dichlorglycolsäuredialkylaether erhitzt sich namentlich bei den niederen Gliedern, wenn man nicht mit Aether verdünnt, das Gemenge zu stark. Deshalb wurde

das Natriumalkoholat stets langsam zu der mit Aether verdünnten Flüssigkeit hinzugegeben. Es wurde nicht blos versucht einfache Aether darzustellen, sondern auch gemischte. Bei letztern wurde auch wieder die Beobachtung gemacht, wie leicht die verschiedenen Alkyle eines doppelten Umtausches fähig sind. Dieser Austausch der Alkylgruppen ist z. B. von A. Cahours[1]) bei der Einwirkung von Alkylhalogenen auf Alkylsulfiden beobachtet worden. Bruno Rösc[2]) erhielt bei der Darstellung gemischter Kohlensäureester aus Chlorkohlensäureester und Alkoholen je nach den Bedingungen, unter denen er arbeitete, entweder gemischte oder einfache Ester, welch letztere durch Austausch von Alkylradicalen entstanden waren:





Klinger[3]) und Maassen haben bei der Einwirkung von Alkoholen auf Sulfinverbindungen ähnliche Erscheinungen wahrgenommen. Sie erklären dieselben aber nicht durch einfachen Austausch, sondern durch Massenwirkung unter teilweiser Spaltung, Austauschung und Wiederanlagerung der Gruppen. Auf Grund von Experimenten ist diese Erklärung in den Fällen als richtig erwiesen worden. Die Reaction verläuft etwa folgendermaassen:

$$M_3SJ = M_2S + MJ$$
$$MJ + 2AOH = MOA + AJ + H_2$$
$$AJ + M_2S = M_2ASJ.$$

Pinner[4]) erhielt neben gemischten Formimidoaethern durch Austausch der Radicale einfache Aether. Auch bei den gewöhnlichen Oxalsäureaethern ist dieser Austausch

---

1) Berl. Ber. (1875) **8**, 825.

2) Berl. Ber. (1880) **13**, 2417.

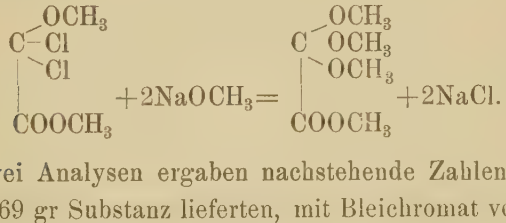
3) Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde 1888.

4) Berl. Ber. (1883) **16**, 1643.

von verschiedenen Forschern wahrgenommen worden. So haben Salomon[1]), A. Köhler[2]) und Schönfeld[3]) Versuche über die Einwirkung von Alkoholaten auf Oxalaether mit denselben Resultaten ausgeführt.

1. Einwirkung von Natriummethylat auf Dichlorglycolsäuredimethylaether.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. 10.6 Natrium wurden in 6.5 gr wasserfreiem reinem Methylalkohol gelöst. Nachdem sich diese Mischung von Natriumalkoholat und Alkohol abgekühlt hatte, wurde gegen 50 gr wasserfreier Aether hinzugegeben. Hierauf liess man 39.8 gr Dichlorglycolsäuredimethylaether durch einen Scheidetrichter hinzutröpfeln. Da noch Erwärmung eintrat, so wurde mit Wasser gekühlt. Das Chlornatrium, welches sich gebildet hatte, wurde abfiltrirt und wog 26 gr. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurden 20 gr herausfractionirt, welche zwischen 75—76° unter etwa 12 mm Druck siedeten. Dieses erwies sich sowohl durch Analyse wie auch durch seine Bildungsweise und durch sein Verhalten gegen Phosphorpentachlorid, welches später besprochen wird, als Halborthooxalsäuremethylaether. Seine Bildung kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Zwei Analysen ergaben nachstehende Zahlen:

1) 0.2669 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.4268 CO_2 und 0.1779 H_2O.
2) 0.1913 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.3058 CO_2 und 0.1303 H_2O.

---

1) Berl. Ber. (1875) 8, 1509.
2) Inaug.-Diss. Königsberg, 1885.
3) Inaug.-Diss. Bonn, 1887.

Berechnet für	Gefunden	
$C_6H_{12}O_5$	1.	2.
C 43.89	43.61	43.60
H 7.33	7.40	7.57.

Der Halborthooxalsäuremethylaether ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser nur langsam zersetzt. Derselbe siedet bei 76° unter etwa 12 mm Druck.

Seine spezifischen Gewichtsbestimmungen ergaben folgende Werte:

$$d\,\frac{20}{4} = 1.13117$$

$$d\,\frac{20}{4} = 1.13115.$$

2. Einwirkung von Natriumaethylat auf Dichlorglycolsäurediaethylaether.

14.4 gr Natrium wurden in überschüssigem Aethylalkohol gelöst. Die so entstandene Flüssigkeit wurde vermittelst eines Scheidetrichters zu 60 gr Dichlorglycolsäurediaethylaether, welcher mit Aether verdünnt war, hinzugegeben. Darauf wurde zuerst der Aether und der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand, in welchem sich sowohl der Halborthoaether wie auch das Chlornatrium befand, wurde hierauf der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen. Hierbei wurden 53 gr erhalten, die zwischen 95—99° bei 13 mm siedeten. Durch fractionirte Destillation gelang es, den Orthoaether von dem noch anhaftenden Dichlorglycolsäurediaethylaether zu befreien. Der reine Halborthooxalsäureaethylaether siedet bei 98° unter etwa 12 mm Druck. Es ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Zwei Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0.1677 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.3343 CO_2 und 0.1407 H_2O.
2) 0.2225 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt. 0.1835 H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_{20}O_5$	1.	2.
C 54.53	54.37	54.33
H 9.11	9.32	9.16.

Spezifische Gewichtsbestimmungen, mit dem Sprengelschen Pyknometer ausgeführt, ergaben nachstehende Daten:

$$d\,\frac{20}{4} = 1.00198$$

$$d\,\frac{20}{4} = 1.00193.$$

3. Einwirkung von Natriumaethylat auf Dichlorglycolsäuredimethylaether.

12 gr Natrium und die berechnete Menge Aethylalkohol wurden in etwa 100 gr wasserfreiem Aether gelöst. Dieses wurde langsam zu dem Dichloraether hinzugegeben. Nach vierzehnstündigem Erhitzen wurde vom NaCl abfiltrirt. Aus dem Filtrat erhielt ich neben niedriger und höher siedenden Fractionen 5 gr, welche zwischen 90—92° unter etwa 13 mm Druck siedeten.

Zwei Analysen ergaben folgende Resultate:

1) 0.1376 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.2503 CO_2 und 0.1044 H_2O.
2) 0.1621 gr Substanz lieferten 0.2938 CO_2 und 0.1224 H_2O.

In der That war also etwas gemischter Aether entstanden.

Berechnet für	Gefunden	
$C_8H_{16}O_5$	1.	2.
C 49.99	49.61	49.41
H 8.35	8.35	8.39.

Wenn man nicht berechnete Mengen von Aethylalkohol nahm, sondern einen Ueberschuss, so wurde mehr von dem höher siedenden Körper erhalten, wie folgender Versuch zeigt.

12.5 gr Natrium wurden in 150 gr Aethylalkohol gelöst und durch einen Scheidetrichter zu dem mit Aether

verdünnten Dichlorglycolsäuredimethylaether, welcher 39 gr betrug, hinzugegeben. Nachdem der Aether und Alkohol so weit wie möglich auf dem Wasserbade abdestillirt worden war, setzte ich die Destillation unter vermindertem Drucke fort. Aus 30 gr gelang es 25 gr heraus zu fractioniren, welche bei 94.5—96.5° unter etwa 12 mm Druck siedeten.

Zwei Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0.1501 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.2869 CO_2 und 0.1187 H_2O.
   0.1619 gr Substanz lieferten 0.3087 CO_2 und 0.1284 HO_2.

	Berechnet für				Gefunden	
	$C(OC_2H_5)_3$ | $COOC_2H_5$	$C(OC_2H_5)_3$ | $COOCH_3$	$C{<}^{(OC_2H_5)_2}_{OCH_3}$ | $COOC_2H_5$	$C{<}^{(OC_2H_5)_2}_{OCH_3}$ | $COOCH_3$	1.	2.
C	54.53	52.42		49.997	52.13	52.—
H	9.11	8.75		8.35	8.79	8.81

Nach den Analysen zu urteilen war hier der Austausch um einen Schritt weiter gegangen, indem noch eine Methyloxylgruppe durch Aethoxyl ersetzt worden war. Jedoch kann man gerade so gut annehmen, dass nur ein Gemenge vorliegt.

4. Einwirkung von Methylalkoholat auf Dichlorglycolsäurediaethylaether.

Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Dichlorglycolsäurediaethylaether fand ein vollständiger Austausch der Alkylradicale statt, wie aus folgendem Versuche hervorgeht. 21.1 gr Natrium wurden mit der berechneten Menge Methylalkohol in Aether vereinigt. Dieses Gemisch wurde zu 91 gr Dichlorglycolsäurediaethylaether gegeben. Es schied sich Chlornatrium aus, welches abfiltrirt wurde, und 56 gr wog. 63 gr wurden an Flüssigkeit erhalten. Dieselben siedeten bei 79—88° unter etwa 13 mm Druck. Die Analysen der verschiedenen Fractionen gaben Werte,

welche zwischen den Zahlen des Tetramethyls und des Tetraaethyls liegen.

Drei Analysen aus drei verschiedenen Fractionen gaben folgende Werte:

1) 0.2493 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat erhitzt, 0.4134 CO_2 und 0.1672 H_2O.
2) 0.2124 gr Substanz lieferten 0.3563 CO_2 und 0.1460 H_2O.
3) 0.2143 gr Substanz lieferten 0.4041 CO_2 und 0.1615 H_2O.

Berechnet für		Gefunden		
$C_6H_{12}O_5$	$C_{10}H_{20}O_5$	1.	2.	3.
C 43.89	54.54	45.22	45.75	51.42
H 7.33	9.11	7.45	7.63	8.35.

5. Einwirkung von Natriumpropylat auf Dichlorglycolsäuredi-n-propylaether.

4 gr Natrium wurden in überschüssigem Propylalkohol gelöst und darauf zu dem mit Aether verdünnten Dichlorglycolsäuredi-n-propylaether — 19.7 gr — vermittelst eines Scheidetrichters hinzugegeben. Darauf wurde zunächst der Aether und der grösste Teil des Propylalkohols abdestillirt und dann die Destillation im luftverdünnten Raume fortgesetzt. 18.4 gr einer Flüssigkeit wurden erhalten. Hiervon siedeten 15 gr bei 129—130° unter etwa 12 mm Druck und bei 256—257° ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Drucke. Die Analysen zeigen deshalb einen kleinen Mindergehalt an Kohlenstoff, weil der angewandte Dichlorglycolsäuredi-n-propylaether nicht ganz frei von unverändertem Oxalaether war, der sich schlecht trennen liess. Verschiedene Fractionen ergaben folgende Resultate:

I. 0.2117 gr Substanz lieferten 0.4679 CO_2 und 0.1950 H_2O.
II. 0.2179 gr Substanz lieferten 0.4806 CO_2 und 0.2030 H_2O.
1) 0.2286 gr Substanz lieferten 0.5034 CO_2 und 0.2138 H_2O.
2) 0.1834 gr Substanz lieferten 0.4031 CO_2 und 0.1720 H_2O.
3) 0.1460 gr Substanz lieferten 0.3199 CO_2 und 0.1363 H_2O.

Berechnet für	Gefunden				
$C_{14}H_{28}O_5$	I.	II.	1.	2.	3.
C 60.85	60.28	60.15	60.06	59.94	59.80
H 10.17	10.23	10.35	10.39	10.41	10.37.

Der Halbortho-n-propyloxalsäureaether ist eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit, welche einen ganz angenehmen ätherischen Geruch besitzt. Derselbe zersetzt sich mit Wasser nur sehr langsam.

Spezifische Gewichtsbestimmungen ergaben folgende Werte:

$$d\,\frac{20}{4} = 0.95653$$

$$d\,\frac{20}{4} = 0.95661.$$

6. Einwirkung von Natriumisobutylat auf Dichlorglycolsäurediisobutylaether.

Bei der Einwirkung von Natriumisobutylat, welches aus 2.3 gr Natrium bereitet worden war, auf 13 gr Dichlorglycolsäurediisobutylaether verlief die Reaction ganz normal. Das Gemisch wurde mit Wasser abgekühlt, um zu grosse Verdampfung des gewöhnlichen Aethers zu vermeiden. Ausser 5.2 gr Chlornatrium wurden 8.5 gr einer Flüssigkeit erhalten, welche bei 146° unter etwa 10 mm Druck siedete und 4 gr, die etwas niedriger siedeten. Eine Analyse der Hauptfraction ergab nachstehende Zahlen:

0.1285 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.3061 CO_2 und 0.1280 H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$C_{18}H_{36}O_5$	
C 65.04	64.96
H 10.87	11.06.

Spezifische Gewichtsbestimmungen gaben folgende Werte:

$$d\,\frac{20}{4} = 0.92085$$

$$d\,\frac{20}{4} = 0.92081.$$

7. Einwirkung von Natriumisoamylalkoholat auf Dichlorglycolsäurediisoamylaether.

5.6 gr Natrium wurden in einem Ueberschuss von Isoamylalkohol gelöst und dann zu 33 gr Dichlorglycolsäurediisoamylaether hinzugegeben, welche mit Aether verdünnt waren. Das Gemisch wurde nach Abdestilliren des Aethers der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Der Rückstand betrug 22 gr, welcher hauptsächlich aus Chlornatrium bestand. Die Flüssigkeitsmenge, aus der ich 22 gr bei 190° unter etwa 14 mm Druck siedend herausfractionirte, betrug 30 gr. Der Halborthoisoamyloxalaether ist eine farblose Flüssigkeit, welche einen angenehmen ätherischen Geruch besitzt.

Zwei Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0.1623 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.4045 CO_2 und 0.1685 H_2O.
2) 0.1419 gr Substanz lieferten 0.3535 CO_2 und 0.1492 H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{22}H_{44}O_5$	1.	2.
C 68.02	67.96	67.94
H 11.36	11.53	11.67.

Spezifische Gewichtsbestimmungen ergaben folgende Werte:

$$d\,\frac{20}{4} = 0.91407$$

$$d\,\frac{20}{4} = 0.91403.$$

IV. Die Rückbildung von neutralen Oxalaethern aus Dichlorglycolsäuredialkylaether und Halborthooxalaether.

Beide Verbindungen lassen sich leicht wieder in die entsprechenden neutralen Oxalaether zurückverwandeln, wenn man dieselben mit den geeigneten Reagentien behandelt. Der Verlauf dieser Reactionen bestätigt die aus den Bildungsweisen der genannten Körperklassen abgeleiteten Formeln.

1. Einwirkung von wasserfreier Oxalsäure auf Dichlorglycolsäuredimethylaether.

Anschütz[1]) hat zuerst die Einwirkung von entwässerter Oxalsäure auf Säurechloride und überhaupt auf chlorhaltige Körper in umfassenderer Weise untersucht. Er hat gezeigt, dass die Oxalsäure in der Weise einwirkt, dass ein Molecül Oxalsäure mit den Chloratomen der Substanz, auf welche sie einwirkt, in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt, während ein Sauerstoffatom an Stelle von zwei Chloratomen tritt, welche entweder in einem Molecül oder in zweien der Substanz vorhanden sind. Im letzteren Falle tritt vermittelst des Sauerstoffatoms eine Bindung zwischen zwei Molecülen ein.

Um den Dichlorglycolsäuredimethylaether wieder in neutralen Oxalaether zurück zu verwandeln, wandte ich diese Reaction an. 8.9 gr Dichlorglycolsäuredimethylaether wurden mit 4.6 gr wasserfreier Oxalsäure erhitzt. Bei 50° fing schon eine lebhafte Gasentwickelung an, welche bei 100° ihr Ende erreicht hatte. Das entweichende Gas wurde zunächst durch Kalkwasser geleitet, das sich bald sehr trübte und darauf brannte es beim Anzünden mit blauer Flamme. Bei der nachherigen Destillation unter vermindertem Drucke wurden 5,5 gr Oxalsäuremethylaether

1) Ann. 226, 1.

erhalten. Berechnet sind 6 gr Aether. Bei diesem Versuche hatte die Oxalsäure also grade so reagirt, wie es von Anschütz angegeben ist. Offenbar ist diese Reaction auch allgemein auf alle Dichlorglycolsäuredialkylaether anwendbar, um dieselben in die neutralen Oxalaether zurückzuführen. Die Reaction verläuft hierbei nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} CCl_2OCH_3 \\ | \\ COOCH_3 \end{array} \quad \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} COOCH_3 \\ | \\ COOCH_3 \end{array} + CO_2 + CO + 2HCl.$$

2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Halborthooxalaether.

Diesen Versuch unternahm ich in der Hoffnung auch das andere Carbonylsauerstoffatom durch Chloratome ersetzen zu können, um dann diese gegen Alkyloxylgruppen auszutauschen, wodurch ich zu den Hexaorthoaethern der Oxalsäure gekommen wäre. Die Untersuchungen jedoch ergaben ganz andere Resultate. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Halborthooxalaether wurde quantitativ Oxalaether zurückgebildet.

a) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Halborthooxalsäuretetramethylaether.

Zu 10.8 gr Halborthooxalaether wurden allmählich 14 gr Phosphorpentachlorid hinzugegeben. Jedesmal fand eine heftige Reaction unter starker Wärmeentwickelung statt. Ein Gas spaltete sich ab, welches sich beim Anzünden als Chlormethyl erwies. Bei der Destillation im luftverdünnten Raum erhielt man neben Phosphoroxychlorid 7.3 gr Oxalsäuredimethylaether. Verlangt waren 7.7 gr. Die Identität dieses festen Körpers mit Oxalsäuredimethylaether ergab sich durch den Siedepunkt bei 163° und den Schmelzpunkt bei 51°.

b) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Halborthotetraethyloxalaether.

In ganz ähnlicher Weise vollzog sich auch die Reaction in diesem Falle. 12 gr Phosphorpentachlorid wurden langsam zu 12.6 gr Halborthotetraethyloxalaether gegeben. Zuerst löste sich das Phosphorpentachlorid langsam auf. Sobald aber eine grössere Menge vorhanden war, fand eine heftige Gasentwickelung statt von Chloraethyl. Nach Beendigung der Reaction wurde im luftverdünnten Raume destillirt, und man erhielt 8.2 gr Aether anstatt 8.4 gr vom Siedepunct 185—186°. Die letzten Teile vom anhaftenden Phosphoroxychlorid konnte man nicht gut durch Destillation entfernen, wie folgende Analyse zeigt.

0.1179 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.2067 CO_2 und 0.0709 H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4$	Gefunden
C 49.31	47.81
H 6.85	6.59.

Deshalb wurde die Flüssigkeit mit etwas Wasser behandelt, darauf mit Aether ausgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Jetzt zeigte dieselbe auch noch den Siedepunct des Oxalsäureaethylaethers — 186° — und gab mit Ammoniak behandelt Oxamid. Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1953 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.3474 CO_2 und 0.1270 H_2O.

Berechnet für	Gefunden
C 49.31	49.02
H 6.86	7.22.

V. Einige Versuche zur Darstellung von höher chlorirten Abkömmlingen der Oxalsäureaether.

Da ich, von den Halborthoaethern ausgehend, keine höher substituirten chlorhaltigen Verbindungen erhalten konnte, zog ich noch andere Abkömmlinge der Oxalsäure, sowie andere verwandte chlorhaltige Verbindungen in den Kreis der Betrachtung. Jedoch gelang es mir auch hierbei nicht zu den gewünschten Producten zu gelangen.

1. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlorglycolsäuredimethylaether.

Da man durch Einwirkung von einem Molecül Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureaether zu den Dichlorglycolsäuredialkylaether gelangt war, so wurde versucht, ob man auch das Sauerstoffatom der zweiten Carbonylgruppe durch zwei Chloratome bei der Einwirkung eines weiteren Molecüls Phosphorpentachlorids ersetzen könnte. Dieser Versuch gab aber nicht ganz das gewünschte Product. 73 gr fast reines Dichlorglycolsäuredimethylaether wurden mit 90 gr Phosphorpentachlorid zuerst $2^1/_2$ Stunden auf 135° erhitzt. Da sich keine Einwirkung zeigte, so wurde die Badtemperatur weitere zwei Stunden bis auf 170° gesteigert. Das Phosphorpentachlorid hatte sich noch nicht wesentlich verringert; deshalb wurde 15 Stunden lang die Temperatur zwischen 170—180° gehalten. Dabei hatte sich die Flüssigkeitsmenge um 25 gr vermindert und 15 gr Phosphorpentachlorid waren nicht in Reaction getreten. Die erhaltene Flüssigkeit siedete zwischen 50—103° bei etwa 12 mm Druck. Analysen aus den höheren Fractionen ergaben folgende Zahlen:

1) 0.1459 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.1224 CO_2 und 0.0413 H_2O.
2) 0.0780 gr Substanz lieferten 0.1657 AgCl.
3) 0.2582 gr Substanz lieferten 0.5496 AgCl.

Berechnet für			Gefunden		
CCl_2OCH_3 | CCl_2OCH_3	CCl_2OCH_3 | $COOCH_3$	CCl_2OCH_3 | $COCl$	1.	2.	3.
C 21.08	27.76	20.26	22.88	—	—
H 2.64	3.54	1.69	3.14	—	—
Cl 62.23	31.—	60.03	—	52.51	52.61

2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Trichloressigsäuremethylaether.

Auch bei dem Versuche, in der Essigsäure das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe durch Chlor zu ersetzen, erhielt ich keine positiven Resultate. 48.7 gr Trichloressigsäuremethylaether und 58 gr Phosphorpentachlorid wurden zunächst 11 Stunden auf 140—145° und sodann 8 Stunden auf 165—170° erhitzt. Da aber keine Einwirkung stattfand, wurde die heisse Flüssigkeit in Röhren gegossen. Diese zugeschmolzenen Röhren wurden zunächst zwei Stunden auf 170° und dann vier Stunden auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten befand sich in den Röhren eine dunkle Flüssigkeit und beim Oeffnen zeigte sich ein sehr starker Druck. Aus dem Reactionsproduct wurden 20 gr herausfractionirt, welche unter etwa 15 mm Druck bei 75—76° siedeten. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0.3721 gr Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0.3408 CO_2 und 0.0995 H_2O.
2) 0.2142 gr Substanz lieferten 0.5188 AgCl.
3) 0.2230 gr Substanz lieferten 0.5445 AgCl.

Berechnet für	Gefunden		
CCl_3 | CCl_2OCH_3	1.	2.	3.
C 15.50	24.99	—	—
H 1.29	2.97	—	—
Cl 76.31	—	59.87	60.35.

Wie aus diesen verschiedenen Versuchen hervorgeht, ist es mir nicht gelungen, eine zweite Carbonylgruppe

durch Einführung von zwei Chloratomen an Stelle des Sauerstoffs zu verändern.

Die Hauptresultate dieser Arbeit sind also in Kürze folgende:

I. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalaether entstehen mehr oder minder glatt die Dichlorglycolsäuredialkylaether. Dieselben entstehen durch Ersetzung des Sauerstoffatoms eines Carbonyls in den Oxalaethern durch zwei Chloratome.

II. Durch Erhitzen dieser Dichlorglycolsäuredialkylaether für sich werden dieselben glatt gespalten in Alkyloxalsäurechlorid und Alkylchlorid. Je reiner der Aether ist, desto beständiger verhält er sich gegen Hitze. Durch Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure werden die Dichlorglycolsäureaether in die entsprechenden Oxalaether zurückverwandelt.

III. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Dichlorglycolsäuredialkylaether entstehen Halborthoxalsäureaether, welche durch Phosphorpentachlorid wieder in die entsprechenden einfachen Oxalaether zurückverwandelt werden.

Lebenslauf.

Am 10. August 1864 wurde ich, Johannes Tobias Stursberg, evangelischer Confession, zu Lennep geboren. Meine Eltern sind August Stursberg und Mathilde Stursberg geborene Schmidt.

In meinem ersten Lebensjahre wanderte mein Vater nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika aus. In Holyoke, Massachusetts U. S. A., besuchte ich die Elementar- und die höhere Schule. Nach vollendetem sechzehnten Lebensjahre kam ich nach Deutschland, wo ich nach dreijährigem Besuch des Gymnasiums zwei Semester in dem Laboratorium des Geh. Hofrats Professor Dr. Fresenius arbeitete. Sodann bezog ich die Universität Bonn, wo ich bis Herbst 1888 immatriculirt blieb und mich hauptsächlich dem Studium der Chemie widmete.

Vorlesungen habe ich bei folgenden Herren Professoren und Docenten gehört:

Anschütz, Clausius, Fresenius, Kekulé, Klinger, Laspeyres, vom Rath.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu grossem Dank verpflichtet. Ganz besonders aber spreche ich dem Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. Aug. Kekulé und Herrn Professor Dr. Anschütz, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, sowie Herrn Professor Dr. Wallach und Herrn Dr. Klinger für die vielseitige Anregung, die mir von denselben während meines Aufenthaltes in Bonn zu Teil geworden, meinen herzlichsten Dank aus.